

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

TRANSLATED FROM GERMAN

PATENT APPLICATION  
DE 197 11 831 A 1

The following data is taken from the documentation submitted by the applicant.

A patent search according to paragraph 44 of the Patent Law has been filed.

Melt-Infiltrated Fiber Reinforced Composite Ceramic Material

This describes a melt-infiltrated, fiber reinforced composite ceramic material with highly heat resistant fibers, in particular based on Si/C/B/N, which are bonded by means of a reaction to an Si based matrix, as well as a method for the production of such a composite ceramic material. The silicon melt, which is used for the melt infiltration, contains additives of iron, chromium, titanium, molybdenum, nickel, or aluminum, whereby a silicon melt containing approximately 5 to 50 weight-% of iron and approximately 1 to 10 weight-% of chromium is especially preferred. The result is a simplified production method in comparison to traditional silicon-melt infiltration processes and improved characteristics of the composite ceramic material (Fig.1).

The discovery concerns a melt-infiltrated composite ceramic material with highly heat resistant fibers, particularly based on Si/C/B/N, which is bonded by way of a reaction to an Si-based matrix, as well as a method for producing such a composite ceramic material.

Such a procedure and such a composite ceramic material are known from US patent US-A-5 464 655. Carbon-fiber reinforced carbon (C/C, also called CFRC or, in German language usage known as CFC) is the first industrially successful development in the category of fiber reinforced composite ceramic materials.

Recently developed high performance brake systems on the basis of CFC brake discs with specially developed friction coatings, which are used in the automotive racing sport for example, can only be manufactured with numerous cycles of impregnation or carbonizing and graphite coating, so that it involves an extremely time consuming, and energy and cost intensive production process, whereby the manufacturing process can take several weeks or months. In addition, CFC brake discs offer completely inadequate brake characteristics when applied under less demanding conditions of serial production vehicles, which operate under the influence of moisture and low temperature operating conditions. This is evidenced by, among other things, a pronounced unstable behavior of the coefficient of friction in dependence on the operating temperature and surface coating, which makes brake regulating, in ways which have been customary thus far in 4-channel ABS systems, extraordinarily difficult or even impossible. Against this background, an attempt is made to develop improved fiber reinforced composite materials, which can be

used, for example, as brake discs for high performance brake systems in automobiles or in rail vehicles. Furthermore, such fiber reinforced composite materials are also of interest in numerous other applications as, for instance, for turbine materials or as materials for friction bearings.

It is true that reaction bonded silicon infiltrated silicon carbide (SiSiC) with a silicon mass content (i.e. free silicon) of between 2% and 15% has been known since the 1960s, and has been used and commercially introduced in various applications in the field of heat technology. In the production of large articles and of thick-walled components, however, problems occur with regard to internal stress (cooling strain) due to a jump-like volume increase of the semi-metallic silicon when it solidifies in the material structure. The strain of the solidified silicon exhibits itself in many cases in the form of micro fractures and in reduced adhesion on internal boundary surfaces, so that the stability of the material is reduced and a critical expansion of fractures is to be expected under alternating thermal and mechanical stress, especially in long term applications. The volume expansion during solidification leads to production difficulties of the type familiar to occur when water freezes in a closed pipe system i.e., it results in ruptures and fracture of components and thus, in high rates of waste. Furthermore, the production of SiSiC materials is relatively complex and expensive.

The objective of the discovery is, thus, to create an improved fiber reinforced composite ceramic material with highly heat resistant fibers, as well as a manufacturing process, whereby the simplest possible and most cost effective production of components for large serial production, as for brake discs, would be made possible. A prerequisite hereby is a high temperature tolerance and heat resistance, with sufficient resistance to oxidation and thermal shock.

The mandate of the discovery is solved in that a melt-infiltrated fiber reinforced composite ceramic material, of the type described in the introduction, contains additives of iron, chromium, titanium, molybdenum, nickel or aluminum in the matrix.

The objective of the discovery is completely solved in this way.

Namely, it was recognized according to the discovery, that by means of alloying the melt infiltrated silicon melt with iron, chromium, titanium, molybdenum, nickel and/or aluminum, the jump-like volume increase during the solidification of a pure silicon melt, can be reduced or even avoided to a large extend. In this way, the problems caused by the strain of the solidifying silicon can be avoided, higher stability, particularly under alternating thermal and mechanical stress can be achieved and, at the same time, the manufacturing process can be simplified and made more cost effective.

Thus, according to this invention, a reaction bonded melt-infiltrated SiC ceramic material (RB-SiC), which allows an exchange of the brittle Si, such as is present in hitherto customary RB-SiC ceramic materials, with a phase enriched with Fe and/or Cr, Ti, Mo, Ni or with Al, leads to a clear increase in the toughness and ductility of the ceramic material.

In an advantageous further development of the invention, the matrix contains at a minimum additives of iron.

By way of this measure it is possible to avoid the volume increase that occurs with pure silicon in a particularly cost effective and environmentally friendly way, whereby iron additives in application with brake discs leads at the same time to improved brake characteristics because better friction pairing can be achieved than with traditional brake coatings, which are designed for cast iron based brake discs. Brake systems based on such brake discs become, thus, easier to regulate, because they are also less sensitive to moisture and not sensitive to low temperatures. Likewise, no critical surface pressures occur as with CFC brake discs, which have a negative effect on the ability to regulate. In addition, the manufacturing process is simplified by the reduction in the melting point of the silicon melt caused by the iron additive and it becomes more cost effective.

However, the previously mentioned volume increase during the solidification of a pure silicon melt can also be avoided or at least mitigated with additives of chromium, titanium, molybdenum, nickel or aluminum in a two composite material system. Furthermore, in most cases it results in a reduction of the melting point, which simplifies the production and makes it more cost effective. Additionally, additives of chromium, titanium, molybdenum, nickel or aluminum can cause the formation of passivation layers, so that it results in improved oxidation resistance and corrosion resistance.

For that reason, in a further refinement of the invention, it is preferred to add to an Si-based matrix, which contains iron additives, further additives of chromium, titanium, aluminum, nickel or molybdenum in a suitable ratio for the formation of a passivation layer.

In this, varying thermal coefficients of expansion of the alloy components lead to stress conditions in the matrix, which compensate the stress caused by the fibers during the cooling process.

In a further development of the invention, the matrix is made of a silicon alloy, which contains between 0.5 to 80 weight-% of iron, preferably about 5 to 50 weight-% (relative to the total mass of the alloy). As uniformly pure forms of ferro-silicon find application on a large technical scale in the production of steel, whereby quality Fe25Si75 and Fe35Si65 are commercially available, a significant reduction of raw material costs is achieved in contrast to the use of pure silicon. Furthermore, the melting point is reduced with Fe25Si75 by approximately 1 410 degrees C, with pure silicon to approximately 1340 degrees C, or to approximately 1 275 degrees C with the use of FE35Si65.

In further development of the invention, an additional 5 to 30 weight-% of chromium, preferably about 7 to 12 weight-% of chromium (relative to the iron content) are added to the silicon melt, which is used for the melt infiltration.

Through this transition to a three component system with Si-Fe-Cr, a corrosion protection is achieved for the iron-containing phases of the composite ceramic material, where at the same time, the melting point can be reduced to less than 1 400 degrees C. For this purpose it is useful to add at least about 7 weight-% of chromium (relative to the iron content) or more, because to effect the formation of the passivation layer of chromium-III-oxide, such as is known from stainless steel, requires approximately 7 to 8 weight-% of chromium. In relation to the total mass of the alloy, this results in a weight proportion of the chromium of preferably about 1 to 30 weight-%, preferably about 1 to 10 weight-%). For cost reasons it is, however, preferred to select the chromium level not unnecessarily high. The respective metallic base materials in the form of chromium containing alloys (for example FeCr) may be slightly more costly than silicon iron, such as FeSi or FeSi<sub>2</sub>, however, the result is a significant advantage due to improved oxidation resistance.

Numerous highly heat resistant fibers can be taken into consideration for the fiber reinforcement, in particular those on the basis of Si/C/B/N with covalent bonding have potential application, whereby C fibers and SiC fibers belong to the best known fibers, which are suited for the ceramic material according to this invention. Concurrently, the use of possibly aluminum oxide fibers is also feasible for particularly inexpensive products.

In an additional further development of the invention, the fibers are gathered in fiber bundles and impregnated on the surface.

In this way, commercially available Rovings and multi-filament strands (for example so-called 12K-compounds) can be used. These are appropriately impregnated on the surface, for example with pitch, in order to mechanically protect the fiber bundles during the production and to avoid an excessive reaction and therefore damage during the silicon infiltration through the formation of a fiber protecting carbon layer, which can be catharsised to SiC.

In a broadly advantageous enhancement of the invention, the fibers are gathered into short-fiber bundles and can consist of, for example, C filaments with a diameter of approximately 5 to 12 um and a length of approximately 2 to 10 mm, which are gathered into fiber bundles of about 3,000 to 14,000 filaments.

This type of short-cropped carbon fiber bundles, which are used for short-fiber reinforcements, enable a simplified production of a molded articles by means of a pressure process, without making it necessary to perform costly lamination and subsequent impregnation. Thus, it allows a cost efficient large serial production, whereby the parameters are adjustable in such a way that practically no shrinkage occurs and only minimal finishing is required, for example by means of grinding or polishing ("Near Net Shape Production").

With regard to the procedure, the objective of the invention is solved by means of a production method for a fiber reinforced composite ceramic material with highly heat

resistant fibers, especially on the basis of Si/C/B/N, which is reaction bonded to an Si-based matrix. The process comprises the following steps:

- Production of a green article of fibers through winding, laminating or pressing, using bonding materials and fillers;
- Pyrolysis of the green article under a vacuum or under protective gas in a temperature range of approximately 800 - 1200 degrees C to produce a porous molded part;
- Infiltration of the carbonized molded part with a silicon melt, which contains additives of iron, chromium, titanium, molybdenum, nickel, or aluminum.

As was mentioned previously, the volume increase, which occurs with the use of pure silicon for the melt infiltration (approx. 10 vol.-%), can be significantly reduced or even prevented with such additives, so that a material with improved properties can be achieved with a simplified and more cost efficient production method.

The inherent stress that occurs with traditional fiber reinforced, reaction bonded SiC materials (RB-SiC) which, during the production leads to numerous failed parts, is in this way reduced or even largely avoided. In a preferred further development of the discovery, additives of iron and possibly of chromium, titanium, aluminum, nickel or molybdenum in suitable mixing ratios are mixed into the silicon melt to generate the formation of a passivation layer.

With the addition of iron in the range of approximately 0.5 to 80 weight-% of iron, preferably of about 5 to 50 weight-% iron and possibly chromium additives of 0.03 to 40 weight-% chromium, preferably of 1 to 30 weight-% chromium, especially about 2 to 10 weight-% chromium (relative to the total mass of the alloy), the results are particularly advantageous characteristics, a favorable reduction in the melting point, and a significant improvement in the oxidation resistance of the iron containing phases through formation of a chromium oxide passivation layer. The just mentioned data is relative to the total weight of the end product.

*Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Any high heat resistant fibers, particularly based on Si/C/B/N with covalent bonds, can be used in the production. However, C-fibers or SiC-fibers, which are gathered in fiber bundles and are surface impregnated, belong to the technologically already proven and commercially available fibers, which can be used to great advantage, especially when used in the form of short fiber bundles of approximately 3,000 to 14,000 filaments with an average diameter of about 5 to 12  $\mu\text{m}$  and a length of about 2 to 10 mm, preferably of about 3 to 6 mm with a diameter of the fiber bundles of approximately 0.1 mm.

The green articles, of which the porous molded parts are produced in the subsequent pyrolysis, are produced in a further development of the invention by means of a dry pressing process or a hot extrusion molding process to form a granulated material. The dry pressing method and hot extrusion molding are particularly gentle on the fibers through a gradual build-up of the granulation.

By way of the granulation build-up, the mechanically delicate fiber bundles can be agglomerated with the remaining additive components used to produce a green article in a particularly protective way (to the fiber bundles) and relatively cost effectively, while achieving an even distribution.

The granulation build-up can be done in a continuous process or in a batch process, whereby it is preferred that the process be controlled in such a way that a medium particle size of approximately 2 to 6 mm is produced.

In an advantageous further development of the invention, SiC powder, silicides and carbon containing fillers, preferably carbon black and/or graphite are added during the production of the granulated material.

Hereby it is preferable to first premix a dry mixture of short fiber bundles and fillers and subsequently to mix the mixture in a pelletiser plate while adding binding materials and other dissolved or dispersed additives to produce the granulated material.

It was proven advantageous, to produce the granulated material of approximately 20 to 60 weight-% of SiC powder, approx. 2 to 20 weight-% of carbon in the form of graphite powder and/or carbon black, as well as about 10 to 40 weight-% of C-fiber bundles (12K-bundles), which are premixed dry, and to which are added in a pelletiser plate about 15 to 40 weight-% of a binder solution relative to the total solid material present.

For this purpose, an aqueous binding solution containing approximately 0.01 to 10 weight-% of methyl cellulose ester and polyvinyl alcohol, has proven to be a suitable bonding material.

In an advantageous further development of the invention, after producing the granulated material, it is first dried, preferably to a residual moisture content of less than 10 weight-% water and is then pressed into green articles.

A texture that may result during the pressing process has a positive effect when the design of the tools is advantageous, for example in the application as brake discs, because the C-fiber bundles assume their preferred position in the direction of the extension of a flat disc, which also corresponds to the direction of the main stress exposure.

Such green ware is then, in a preferred further development of the invention, heated to approximately 950 to 1,050 degrees C in a pyrolysis oven or in a vacuum reaction sinter oven under an atmosphere of protective gas, in order to produce a porous mold for a subsequent melt infiltration, which preferably should have a porosity of approximately 10 to 50 %.

Subsequently, the melt infiltration occurs preferably with a silicon melt, which contains approximately 10 to 50 weight-% iron and approximately 0.5 to 10 weight-% chromium with residual silicon (relative to the weight proportions in the alloy).

Overall it is possible in this way to achieve a reproducible and cost efficient production method, which is suited for large serial production. Because there is practically no shrinkage and no inherent cooling stress occurs, this process achieves significantly less waste than is the case with traditional RB-SiC ceramic materials and the expenditures for finishing are significantly reduced, particularly in the iron rich phases of the structures.

It is understood that the characteristics mentioned thus far, as well as those yet to follow, are applicable not only in the described combinations, but also in other combinations or in isolation, without stepping outside the boundaries of the invention at hand.

In particular, it should be pointed out, that the procedure for building up the granulated material is not only suited for the production of melt-infiltrated fiber reinforced composite ceramic materials with highly heat resistant ceramic fibers, which are reaction bonded to an Si-based matrix, which contains additives of iron, chromium, titanium, molybdenum, nickel, or aluminum, but can also be used to significant advantage in the production of such composite ceramic materials, in which a pure silicon melt is used for the melt infiltration.

Additional characteristics and advantages of the invention are evident for the following described preferred design examples and include references to the drawings. Shown are:

Fig. 1 a schematic drawing of a reaction sinter oven for the melt infiltration;  
Fig. 2 a schematic drawing of a pelletising plate, which is used for the granulation build-up, where the movement of individual particles is indicated;  
Fig. 3 a top view of the palletising plate according to the front view in Fig. 2;  
Fig. 4 a picture taken with a light-microscope of the structure of a composite ceramic material according to this invention; and  
Fig. 5 a section from the structure as shown in Fig. 4 in an enlarged representation.

The method according to this invention is characterized by the fact that in the last step of the production of the fiber-reinforced composite ceramic material, there is no pure silicon melt used as is considered state of the art of the technology, but instead additives of iron, chromium, titanium, molybdenum, nickel and/or aluminum are mixed in during the melt infiltration.

Independent of this, the porous mold, which is impregnated with liquid metal during the melt-infiltration, can be produced in various ways.

The procedure according to this invention, thus enables the infiltration of C-hardened felt and other fiber compounds, as well as the production of 2-D and 3-D endless fiber reinforced ceramic materials.

The molded parts can, therefore, be produced by the well known laminating techniques perhaps by using synthetic resins, or by means of a pressing process, whereby the green ware is transported during the pyrolysis into porous molded parts, particularly C-bonded

molded parts, which are completely perforated with a porous network and thus, the liquid melt can be sponged up in the subsequent melt infiltration by the capillary suction of the porous molded part, similar to a wick or a sponge.

Irrespective of the traditional lamination technique which, as described above, can also be used in executing this invention, a granulation built-up process is, nevertheless especially preferred in producing short-fiber melt infiltrated composite ceramic materials according to this invention.

The following description of process variations for producing molded parts relates solely to the production of short-fiber ceramics. However, it should be pointed out that, alternatively, traditional lamination processes can also be employed.

### Example 1

The starting materials that were used are compiled in Table 1.

Table 1

Compound	Designation (Product Name)	Supplier	Data
SiC	SM93	Industriekeramik highly pure	S subM 03:3,1 m squared/g
Carbon black	Printex 140 U	Degussa	
Graphite	KS 6	Timcal	
C-short-fiber bundles		SGL-Carbon	3mm, 12000 Fil.
Methyl cellulose ester	Tylose 4000 G4	Hoechst	

Compound	Designation (Product Name)	Supplier	Data
Polyvinyl alcohol	Moviol 10-74	Hoechst	

FeSi(65 or 75)	FeSi75 or FeSi65	FESIL	5-30 mm granulation
----------------	---------------------	-------	---------------------

FeCr(65 Ma% Cr)	Ferrochrome affine	FESIL	5-30 mm granulation
--------------------	-----------------------	-------	---------------------

---

### 1.1 Granulation Build-Up

Approximately 34 g of SiC powder, 48 g graphite powder and 8 g of carbon black were thoroughly mixed in a tumble mixer at 50 RPM (rotations per minute). Subsequently, 200 g of C short-fiber bundles, which were coated with pitch, were added and mixed into the powder mixture for 5 minutes at 10 RPM. This mixture was transferred to a pelletiser plate 24 according to fig. 2 and 3, and put into a rolling-mixing motion at 30 RPM and a plate inclination of approximately a 40 degree angle. From sprinkler lines 36, 240 g of the aqueous binder solution according to table 1, consisting of 1 weight-% Tylose 4000 G4 and 0.5 weight-% Moviol 10-74, dissolved in demineralized water, was added via spray nozzles over a period of 3 minutes.

In Fig. 2 and 3, the motion paths of small particles 28 and larger particles 34 are illustrated schematically. Additional mixing can be achieved with an auxiliary mixing plate 26 as seen in Fig. 3. With this method for build-up of the granulation, the distribution of the components in the granulate that is forming, as well as the size of the granulate can be influenced by varying different parameters, such as for example, the RPM and inclination angle of the pelletiser plate 24, RPM of the auxiliary mixing plate 26, location of the spray nozzles for introducing the binder solution, method and dosing of the binder solution, etc.

Overall, the build-up of the granulation can be adjusted in such a way that formation of the granulate is gentle on the carbon fiber bundles, and at the same time results in an evenly homogeneous distribution of the individual components. The granulate thus produced has preferably a particle size of between 3 and 6 mm.

The granulation build-up process can be performed either in batches, whereby the obtained granulate is subsequently strained to obtain the desired particle size, or it can be performed in a continuous process as illustrated in Fig. 3. In this process, according to number 32, the dry mixing substance is continuously added and binder solution is sprayed in via the pipes 36, and at the same time, finished granulate is continuously removed in the area 30 from the pelletiser plate.

The granulate formed in this way was dried to a moisture content of less than 10%.

### 1.2 Molding

56.9 g of the granulate was transferred to a molding press with a 60 mm diameter and was pressed by means of a hydraulic press with a pressure of 20 MPa to a height of 13.6 mm. This resulted in a firm, transportable green article.

### 1.3 Pyrolysis

The previously obtained green article was removed from the mold, transferred to a pyrolysis oven, and heated at a speed of 10 K/min to 1000 degrees C under a nitrogen atmosphere. Hereby, the organic components of the binder solution were converted to carbon. The resulting porous molded part has a weight of 55.8 g and a porosity of 39%.

### 1.4 Melt Infiltration

A carbonized molded part with a mass of 20g, obtained according to 3, was transferred to a graphite melting pot that was coated with boron nitride, and the part was then coated with a layer of 22 g of an alloying granulate of an FeSi alloy, consisting of 75 weight-% Si and 25 weight-% of Fe, and heated in a vacuum at 10 K/min to 1550 degrees C. This temperature was maintained for 30 minutes. Thereafter followed a cooling off to room temperature.

This process resulted in a tight mold, free of fractures and pores, with a density of 3.1 g per cubic centimeter which, in its external geometric dimensions conformed to the given molded part dimensions.

Instead of placing the molded part directly into a graphite melting pot **20** coated with boron nitride, it is also possible to alternatively use a porous SiC charging plate **16** according to Fig. 1 in the oven chamber **12** of a reaction sinter oven **10**. The charging plate stands on feet **18** in the molten material **22** of the graphite melting pot **20**, which is coated with boron nitride or is in contact with it via porous wicks. Hereby, a larger quantity of granulate can be placed in the melting pot **20** to produce the melt **22**, because the melt **22** rises into the molded part **14** from below via the porous feet **18** and the porous charging plate **16**.

### Example 2

A green article was produced by means of build-up granulation as previously described and subsequent pressing and was then subjected to pyrolysis in a pyrolysis oven as previously described.

The molded part obtained in this way with a mass of 20 g, was again transferred to a graphite melting pot coated with boron nitride and coated with a layer of 22 g of a granulation alloy mixture of 19 g of an FeSi alloy, consisting of 75 weight-% Si and 25

weight-% of Fe, to which was added 3 g of FeCr (65 weight-% chromium), and heated in a vacuum at 10 K/min to 1700 degrees C. This temperature was maintained for 30 minutes. This was followed by a cooling off to room temperature.

This method resulted in a tight molded part, free of fractures and pores, with a density of 3.2 g per square centimeter which, in its external geometric dimensions conformed to those of the given molded part dimensions.

Fig. 4 and 5 are light-micrographic representations of samples, which were produced according to example 1.

In fig. 4, a C-fiber bundle is recognizable in the left half of the picture, while in the lower right corner of the picture the next C-fiber bundle is shown in a cutaway. The number 40 marks carbon, which resulted from the pyrolysis, while the number 42 marks the C-fibers. At the edge of the C-fiber bundle is secondary SiC, which was formed from the reaction of carbon fibers with silicon and is marked with the number 48.

The light colored phase, which is marked with the number 44, is silicon or Si/Fe/Cr. The dark gray phase, marked with the number 46, is SiC.

In the enlarged representation according to Fig. 5, in which a carbon fiber bundle is cut nearly vertically, the individual C-fibers are easily recognizable. Also, the secondary SiC, which resulted from the reaction of C-fibers and is marked with the number 48, is easily recognizable.

It is readily visible, that the carbon bundles are almost completely undamaged and only in the periphery few of the C-fibers were converted to secondary SiC.

This explains the significant increase in the strength, which can be achieved through gentle treatment of the C-fiber bundles in the build-up granulation process and by the subsequent steps of the process.

#### Patent Claims

1. Melt-infiltrated fiber reinforced composite ceramics with high heat resistant fibers, particularly based on Si/C/B/N, which are reaction bonded to an Si-based matrix, characterized in that the matrix contains additives of iron, chromium, titanium, molybdenum, nickel or aluminum.
2. Composite ceramic material according to claim 1, characterized in that the matrix contains at least additives of iron.
3. Composite ceramic material according to claim 2, characterized in that the matrix contains additives of chromium, titanium, aluminum, nickel or molybdenum to form passivation layers.

4. Composite ceramic material according to claim 2 or 3, characterized in that the matrix is produced from a silicon alloy, which contains 0.5 - 80 weight-% of iron.
5. Composite ceramic material according to claim 4, characterized in that the matrix is produced from a silicon alloy, which contains 5 - 50 weight-% of iron.
6. Composite ceramic material according to one of the above mentioned claims, characterized in that the matrix is produced from a silicon alloy, which contains 0.03 to 40 weight-% of chromium.
7. Composite ceramic material according to one of the above mentioned claims, characterized in that the matrix is produced from a silicon alloy, which contains 1 to 40 weight-% of chromium.
8. Composite ceramic material according to one of the above mentioned claims, characterized in that the matrix is produced from a silicon alloy, which contains 1 to 10 weight-% of chromium.
9. Composite ceramic material according to one of the above mentioned claims, characterized in that the fibers are formed as C-fibers or SiC-fibers.
10. Composite ceramic material according to one of the above mentioned claims, characterized in that the fibers are gathered into fiber bundles and are impregnated on the surface.
11. Composite ceramic material according to claim 10, characterized in that the fibers are gathered into short-fiber bundles.
12. Composite ceramic material according to claim 11, characterized in that the fibers consist of C-filaments with average diameters of approximately 5 to 12  $\mu$  and a length of approximately 2 to 10 mm, which are gathered into fiber bundles of approximately 3000 to 14000 filaments.
13. Method for the manufacture of a fiber reinforced composite ceramic material with high heat resistant fibers, particularly based on Si/C/B/N, which are reaction bonded to an Si-based matrix, comprising the following steps:
  - Production of a green article of fibers through winding, laminating or pressing, while applying bonding materials and fillers;
  - Pyrolysis of the green article under a vacuum or protective gas in a temperature range of approximately 800 degrees C to 1200 degrees C to produce a porous molded part (14);
  - Infiltration of the porous molded part (14) with a silicon melt, which contains additives of iron, chromium, titanium, molybdenum, nickel or aluminum.
14. Procedure according to claim 13, in which the silicon melt contains at least additives of iron.
15. Procedure according to claim 14, in which the silicon melt contains additives of chromium, titanium, aluminum, nickel, or molybdenum as generators of passivation layers.
16. Procedure according to claim 13 or 14, in which the silicon melt contains 0.5-80 weight-% iron.
17. Procedure according to claim 16, in which the silicon melt contains 5-50 weight-% iron.
18. Procedure according to one of the claims, 13 through 17, in which the silicon melt contains 0.03 to 40 weight-% chromium.

19. Procedure according to one of the claims 13 through 18, in which the silicon melt contains 1 to 40 weight-% chromium.
20. Procedure according to one of the claims 13 through 19, in which the silicon melt contains 1 to 10 weight-% chromium.
21. Procedure according to one of the claims 13 through 20, in which the fibers used are C-fibers or SiC-fibers.
22. Procedure according to one of the claims 13 through 21, in which the fibers are gathered into fiber bundles and are impregnated on the surface.
23. Procedure according to claim 22, in which the fibers are gathered into short-fiber bundles.
24. Procedure according to claim 23, in which fiber bundles are used, which are formed of 3000 to 14000 C-filaments with an average diameter of approximately 5 to 10  $\mu\text{m}$  and a length of approximately 2 to 10 mm.
25. Procedure according to claim 23 or 24, in which the green article is manufactured by drying or hot-flow pressing of a granulate.
26. Procedure according to claim 25, in which the granulate is manufactured by means of a build-up granulation process.
27. Procedure according to claim 26, in which the granulate is manufactured in either a continuous process or a batch process with an average particle size of approximately 2 to 6 mm.
28. Procedure according to claims 13 through 27 in which, during the production of the green article, carbon containing fillers, preferably carbon black or graphite are added.
29. Procedure according to one of the claims 13 to 28 in which, during the production of the green article, fillers in the form of silicides are added.
30. Procedure according to one of the claims 26 to 29, in which at first a mixture of short-fiber bundles and fillers are premixed while dry, and are subsequently mixed in a pelletizer plate (24) while adding the binder material to produce the granulate.
31. Procedure according to one of the claims in 30, in which the granulate is produced of approximately 20 to 60 weight-% SiC powder, approximately 2 to 20 weight-% carbon in the form of graphite powder or carbon black, approximately 10 to 40 weight-% C-fiber bundles (12K-bundles), while spraying about 15 to 40 weight-% of a binder solution into a pelletizer plate (24).
32. Procedure according to claim 31, in which the binder solution is an aqueous binder solution, which contains 0.01 to 10 weight-% methyl cellulose ester and polyvinyl alcohol.
33. Procedure according to one of the claims 26 to 32, in which the granulate is dried after it is manufactured and subsequently pressed to form the green article.
34. Procedure according to one of the claims 13 to 33, in which the green article is heated to approximately 950 to 1050 degrees C in a pyrolysis oven under a nitrogen atmosphere in order to produce the porous molded shape.
35. Procedure according to one of the claims 13 to 34, in which the green article is transferred during the pyrolysis to a mold with a porosity of approximately 30 to 50%.

36. Procedure according to one of the claims 13 to 35, in which the porous mold (14) is infiltrated with a silicon melt, which contains approximately 5 to 8 weight-% iron with residual silicon.

37. Procedure according to one of the claims 13 to 36, in which the porous mold (14) is infiltrated with a silicon melt, which contains approximately 10 to 50 weight-% iron, 1 to 10 weight-% chromium with residual silicon.

---

Included with this are 3 pages of drawings

---

---

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 197 11 831 A 1

⑯ Aktenzeichen: 197 11 831.3

⑯ Anmeldetag: 21. 3. 97

⑯ Offenlegungstag: 24. 9. 98

⑯ Int. Cl. 6:

C 04 B 35/80

C 04 B 35/84

C 04 B 38/06

C 04 B 35/00

B 28 B 1/52

C 09 K 3/14

C 09 K 21/02

F 16 D 65/12

DE 197 11 831 A 1

⑯ Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

⑯ Vertreter:

Witte, Weller, Gahlert, Otten & Steil, 70178 Stuttgart

⑯ Erfinder:

Gadow, Rainer, Prof. Dr.rer.nat., 84544 Aschau, DE;  
Kienzle, Andrea, Dr.rer.nat., 70619 Stuttgart, DE;  
Haug, Tilmann, Dipl.-Ing. Dr., 88690  
Uhldingen-Mühlhofen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

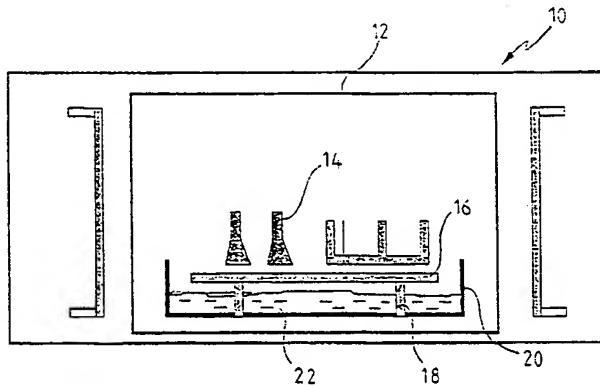
DE	39 33 039 A1
US	55 09 555
US	54 64 655
EP	05 18 589 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Schmelzinfiltierte faserverstärkte Verbundkeramik

⑯ Es wird eine schmelzinfiltierte, faserverstärkte Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern, insbesondere auf der Basis von Si/C/B/N, die mit einer Matrix auf Si-Basis reaktionsgebunden sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen angegeben. Die Siliziumschmelze, die zur Schmelzinfiltierung verwendet wird, enthält Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium, wobei eine Siliziumschmelze, die etwa 5 bis 50 Gew.-% Eisen und etwa 1 bis 10 Gew.-% Chrom enthält, besonders bevorzugt ist. Es ergeben sich ein vereinfachtes Herstellverfahren im Vergleich zu herkömmlicher Silizium-Schmelzinfiltierung und verbesserte Eigenschaften der Verbundkeramik (Fig. 1).



DE 197 11 831 A 1

## • Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine schmelzinfiltierte faserverstärkte Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern, insbesondere auf der Basis von SiC/B/N, die mit einer Matrix auf Si-Basis reaktionsgebunden sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Verbundkeramik.

Ein derartiges Verfahren und eine derartige Verbundkeramik sind aus der US-A-5 464 655 bekannt.

Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff (C/C, auch bezeichnet als C/TC oder im deutschen Sprachgebrauch als CFC) ist die erste industriell erfolgreiche Entwicklung in der Gruppe der faserverstärkten Verbundkeramikwerkstoffe.

Jüngst entwickelte Hochleistungsbrennssysteme auf Basis von CFC-Brennscheiben mit speziell entwickelten Reibbelägen, die etwa im automobilen Rennsport eingesetzt werden, können nur mit zahlreichen Imprägnier- bzw. Carbonisierungs- und Graphitierungszyklen hergestellt werden, so daß es sich um ein äußerst zeit-, energie- und kostenintensives Herstellverfahren handelt, wobei der Fertigungsprozeß mehrere Wochen oder Monate dauern kann. Darüber hinaus bieten CFC-Brennscheiben für den Einsatz in gering belasteten Serienfahrzeugen unter Einfluß von Feuchtigkeit und Betriebsbedingungen bei tiefen Temperaturen völlig unzureichende Bremseigenschaften. Dies äußert sich unter anderem in einem ausgeprägt unsteigen Verhalten der Reibwerke in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur und der Oberflächenbelagung, was eine Regelung, wie bisher bei 4-Kanal-ABS-Systemen üblich, außerordentlich erschwert oder gar unmöglich macht. Vor diesem Hintergrund wird versucht, verbesserte faserverstärkte Verbundkeramikwerkstoffe zu entwickeln, die bspw. als Brennscheiben für Hochleistungsbrennssysteme bei Kraftfahrzeugen oder bei Schienenfahrzeugen verwendet werden können. Darüber hinaus sind derartige faserverstärkte Verbundkeramikwerkstoffe auch für zahlreiche andere Anwendungen von Interesse, wie etwa als Turbinenwerkstoffe oder als Gleitlagerwerkstoffe.

Zwar ist siliziuminfiltiertes reaktionsgebundenes Siliziumcarbid (SiSiC) mit Siliziummassenanteilen (d. h. freies Silizium) zwischen 2% und 15% seit den 60er Jahren bekannt und für mancherlei Anwendungen im Bereich der Wärmetechnik auch marktgängig eingeführt. Bei der Herstellung von größerformatigen und dickwandigen Bauteilen ergeben sich jedoch Probleme bezüglich innerer Spannungen (Abkühlungsspannung) aufgrund einer sprunghaften Volumenzunahme des halbmetallischen Siliziums bei dessen Erstarrung im Werkstoffgefüge. Die Verspannung des erstarrten Siliziums äußert sich in vielen Fällen in der Ausbildung von Mikrorissen und der Verringerung der Haltung an inneren Grenzflächen, so daß die Festigkeit des Werkstoffes reduziert wird und ein kritisches Rißausbreitungsverhalten unter thermischer und mechanischer Wechselbeanspruchung insbesondere bei Langzeitanwendungen zu erwarten ist. In der Fertigung führt die Volumenexpansion beim Erstarren zu Schwierigkeiten, wie sie etwa beim Einfrieren von Wasser in geschlossenen Leitungssystemen hinlänglich bekannt sind, d. h. zum Bersten und Reißen der Bauteile und somit zu hohen Ausschüttungen. Außerdem ist die Herstellung von SiSiC-Werkstoffen relativ aufwendig und teuer.

Die Aufgabe der Erfindung besteht demnach darin, eine verbesserte faserverstärkte Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen zu schaffen, womit eine möglichst einfache und kostengünstige Herstellung von Großserienbauteilen wie etwa Brennscheiben ermöglicht ist, wobei eine hohe Temperaturbeständigkeit und Wärmefestigkeit bei einer ausreichenden Oxidationsbeständigkeit und Thermoschockbeständigkeit vorausgesetzt ist.

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß bei einer schmelzinfiltierten faserverstärkten Verbundkeramik gemäß der eingangs genannten Art die Matrix Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium enthält.

40 Die Aufgabe der Erfindung wird auf diese Weise vollkommen gelöst.

Erfindungsgemäß wurde nämlich erkannt, daß durch die Legierung der zur Schmelzinfiltation verwendeten Siliziumschmelze mit Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel und/oder Aluminium die sprunghaften Volumenzunahme bei der Erstarrung einer reinen Siliziumschmelze reduziert oder sogar weitgehend vermieden werden kann. Auf diese Weise werden die durch die Verspannung des erstarrten Siliziums bedingten Probleme vermieden, eine höhere Festigkeit, insbesondere bei thermischer und mechanischer Wechselbeanspruchung erreicht und gleichzeitig das Herstellverfahren einfacher und kostengünstiger gestaltet.

So wird erfindungsgemäß eine reaktionsgebundene, schmelzinfiltierte SiC-Keramik (RB-SiC), bei der ein Austausch des spröden Si, wie es in bisher üblichen RB-SiC-Keramiken vorliegt, gegen eine mit Fe und/oder Cr, Ti, Mo, Ni oder Al angereicherte Phase ermöglicht, was zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung und Duktilisierung der Keramik führt.

50 In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung enthält die Matrix zumindest Zusätze von Eisen.

Durch diese Maßnahme kann auf besonders kostengünstige und umweltfreundliche Weise die bei reinem Silizium auftretende Volumenzunahme vermieden werden, wobei Eisenzusätze gleichzeitig zu einem verbesserten Bremverhalten bei einer Anwendung als Brennscheibe führen, da sich mit herkömmlichen Bremssbelägen, die auf Brennscheiben auf Grauguß-Basis abgestimmt sind, eine verbesserte Reibpaarung ergibt. Brennsysteme auf der Basis von solchen Brennscheiben werden somit besser regelbar, da sie darüber hinaus auch weniger feuchtigkeitsempfindlich und unempfindlich gegenüber niedrigen Temperaturen sind. Auch kommen keine kritischen Flächenpressungen wie bei CFC-Brennscheiben vor, die eine Regelbarkeit negativ beeinflussen. Darüber hinaus wird der Fertigungsprozeß durch die durch den Eisenzusatz bedingte Schmelzpunktterniedrigung der Siliziumschmelze vereinfacht und kostengünstiger gestaltet.

Jedoch läßt sich auch durch Zusätze von Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium in einem Zweistoffsystem 60 mit Silizium die zuvor erwähnte Volumenzunahme beim Erstarren einer reinen Siliziumschmelze verhindern oder zumindest abschwächen. Weiterhin ergibt sich in den meisten Fällen eine Schmelzpunktterniedrigung, wodurch die Fertigung vereinfacht und kostengünstiger gestaltet wird. Darüber hinaus können Zusätze von Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium die Ausbildung von Passivierungsschichten bewirken, so daß die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit verbessert wird.

65 Aus diesem Grunde ist es in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung bevorzugt, einer Matrix auf Si-Basis, die Eisenzusätze enthält, noch weitere Zusätze von Chrom, Titan, Aluminium, Nickel oder Molybdän in einem geeigneten Verhältnis als Passivierungsschichtbildner zuzusetzen.

Dabei führen unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Legierungskomponenten zu Spannungszu-

ständen in der Matrix, die die durch die Fasern bedingten Spannungen bei der Abkühlung kompensieren.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist die Matrix aus einer Siliziumlegierung hergestellt, die 0,5 bis 80 Gew.-% Eisen enthält, vorzugsweise etwa 5 bis 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse der Legierung). Da Ferrosilizium in gleichmäßig reiner Form großtechnisch in der Stahlerzeugung eingesetzt wird, wobei Qualitäten von Fe25Si75 und Fe35Si65 kommerziell erhältlich sind, ergibt sich eine erhebliche Reduzierung der Rohstoffkosten gegenüber der Verwendung von reinem Silizium. Darüber hinaus ergibt sich eine Schmelzpunktterniedrigung bei Fe25Si75 von etwa 1410°C bei reinem Silizium auf etwa 1340°C bzw. auf etwa 1275°C bei Verwendung von Fe35Si65.

In zusätzlicher Weiterbildung der Erfindung werden der Siliziumschmelze, die zur Schmelzinfiltation verwendet wird, noch zusätzlich 5 bis 30 Gew.-% Chrom, vorzugsweise etwa 7 bis 12 Gew.-% Chrom zugesetzt (bezogen auf den Eisengehalt).

Durch diesen Übergang zu einem Dreistoffsysteem mit Si-Fe-Cr wird ein Korrosionsschutz für die eisenhaltigen Phasen der Verbundkeramik erreicht, wobei gleichzeitig der Schmelzpunkt auf weniger als 1400°C erniedrigt werden kann. Hierzu ist es sinnvoll, mindestens etwa 7 Gew.-% Chrom (bezogen auf den Eisengehalt) oder mehr zuzusetzen, da etwa 7 bis 8 Gew.-% Chrom erforderlich sind, um die Ausbildung einer Passivierungsschicht aus Chrom-III-Oxid zu bewirken, wie sie von Edelstählen bekannt ist. (Bezogen auf die Gesamtmasse der Legierung ergibt sich ein Gewichtsanteil des Chroms von vorzugsweise etwa 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1 bis 10 Gew.-%.) Aus Kostengründen ist es jedoch bevorzugt, den Chromanteil nicht unnötig hoch zu wählen. Die entsprechenden metallischen Ausgangsstoffe in Form von chromhaltigen Legierungen (z. B. FeCr) sind zwar geringfügig teurer als Eisensilizide wie FeSi oder FeSi<sub>2</sub>, jedoch ergeben sich erhebliche Vorteile durch die verbesserte Oxidationsbeständigkeit.

Zur Faserverstärkung kommen zahlreiche hochwärmebeständige Fasern, insbesondere auf der Basis von SiC/B/N mit kovalenter Bindung in Frage, wobei C-Fasern und SiC-Fasern zu den bekanntesten Fasern gehören, die für die erfindungsähnliche Keramik geeignet sind. Daneben ist für besonders preiswerte Produkte auch eine Verwendung etwa von Aluminiumoxid-Fasern denkbar.

In zusätzlicher Weiterbildung der Erfindung sind die Fasern zu Faserbündeln zusammengefaßt und oberflächenprägnant.

Auf diese Weise können kommerziell erhältliche Rovings und Multifilamentstränge (z. B. sogenannte 12K-Verbunde) verwendet werden. Diese werden zweckmäßigerweise an ihrer Oberfläche imprägniert, z. B. durch Pech, um die Faserstoffbündel bei der Herstellung mechanisch zu schützen und um eine übermäßige Reaktion und damit Schädigung bei der Siliziuminfiltation durch Bildung einer die Fasern schützenden Kohlenstoffsschicht, die zu SiC abreagieren kann, zu vermeiden.

In weiter vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung sind die Fasern zu Kurzfaserbündeln zusammengefaßt und können etwa aus C-Filamenten mit mittleren Durchmessern von etwa 5 bis 12 µm und einer Länge von etwa 2 bis 10 mm bestehen, die zu Faserbündeln von etwa 3.000 bis 14.000 Filamenten zusammengefaßt sind.

Derartige Kurzschnitt-Kohlenstoffbündel, die zur Kurzfaser verstärkung verwendet werden, erlauben eine vereinfachte Herstellung eines Formkörpers durch Preßverfahren, ohne daß eine aufwendige Laminierung und Nachimprägnierung durchgeführt werden muß. So wird eine kostengünstige Großserienherstellung ermöglicht, wobei sich die Parameter so einstellen lassen, daß praktisch keine Schwindung auftritt und nur eine minimale Nachbearbeitung etwa durch Schleifen der Fertigbauteile erforderlich ist ("Near Net Shape Fertigung").

Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe der Erfindung durch ein Verfahren zur Herstellung einer faser verstärkten Verbundkeramik mit hochwärmebeständigen Fasern, insbesondere auf der Basis von SiC/B/N, die mit einer Matrix auf Si-Basis reaktionsgebunden sind, gelöst, das die folgenden Schritte umfaßt:

- Herstellen eines Gründlings aus Fasern unter Verwendung von Bindemitteln und Füllmitteln durch Wickeln, Lamieren oder Pressen;
- Pyrolyse des Gründlings unter Vakuum oder Schutzgas im Temperaturbereich von etwa 800°C bis 1200°C zur Herstellung eines porösen Formkörpers;
- Infiltation des carbonisierten Formkörpers mit einer Siliziumschmelze, die Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium enthält.

Wie zuvor bereits erläutert, läßt sich die Volumenvergrößerung, die bei Verwendung von reinem Silizium zur Schmelzinfiltation auftritt (ca. 10 Vol.-%), durch solche Zusätze erheblich vermindern oder gar vermeiden, so daß ein Werkstoff mit verbesserten Eigenschaften bei vereinfachter und kostengünstigerer Herstellung erreicht wird.

Die bei herkömmlichen faser verstärkten, reaktionsgebundenen SiC-Werkstoffen (RB-SiC) auftretenden Eigenspannungen, die zu zahlreichen Ausschußteilen bei der Herstellung führen, werden auf diese Weise reduziert bzw. weitgehend vermieden. In bevorzugter Weiterbildung der Erfindung werden der Siliziumschmelze Zusätze von Eisen und ggf. von Chrom, Titan, Aluminium, Nickel oder Molybdän als Passivierungsschichtbildner in geeigneten Mischungsverhältnissen beigemischt.

Durch Eisenzusätze im Bereich von etwa 0,5 bis 80 Gew.-% Eisen, vorzugsweise von etwa 5 bis 50 Gew.-% Eisen und ggf. Chromzusätze von 0,03 bis 40 Gew.-% Chrom, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-% Chrom, insbesondere von etwa 2 bis 10 Gew.-% Chrom (bezogen auf die Gesamtmasse der Legierung), ergeben sich besonders vorteilhafte Eigenschaften, eine günstige Schmelzpunktreduzierung und eine erhebliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der eisenhaltigen Phasen durch die Bildung einer Chromoxid-Passivierungsschicht. Die vorgenannten Angaben beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht des Endproduktes.

Als Fasern können bei der Herstellung beliebige hochwärmebeständige Fasern, insbesondere auf der Basis SiC/B/N mit kovalenter Bindung verwendet werden, jedoch gehören C-Fasern oder SiC-Fasern, die zu Faserbündeln zusammengefaßt und oberflächenprägnant werden, zu den technologisch bereits bewährten und kommerziell erhältlichen Fasern, die insbesondere beim Einsatz in Form von Kurzfaserbündeln aus etwa 3.000 bis 14.000 Filamenten mit mittleren Durchmessern von etwa 5 bis 12 µm und einer Länge von etwa 2 bis 10 mm, vorzugsweise von etwa 3 bis 6 mm bei einem

Durchmesser der Faserbündel von etwa 0,1 mm vorteilhaft verwendbar sind.

Die Grünlinge, aus denen die porösen Formkörper bei der nachfolgenden Pyrolyse hergestellt werden, werden in zusätzlicher Weiterbildung der Erfindung durch Trocken- oder Warmfließpressen eines Granulates hergestellt, das auf besonders faserschonende Weise durch Aufbaugranulation erhalten wird.

5 Durch die Aufbaugranulation lassen sich die mechanisch empfindlichen Faserbündel mit den übrigen Zuschlagskomponenten zur Herstellung eines Grünlings auf besonders schonende und relativ kostengünstige Weise agglomrieren, wobei eine gute gleichmäßige Verteilung erreicht wird.

Die Aufbaugranulation kann kontinuierlich oder batchweise durchgeführt werden, wobei der Prozeß vorzugsweise derart gesteuert wird, daß eine mittlere Partikelgröße von etwa 2 bis 6 mm hergestellt wird.

10 Bei der Herstellung des Granulates werden in vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung SiC-Pulver, Silizide und kohlenstoffhaltige Füllmittel, vorzugsweise Ruß und/oder Graphit, zugesezt.

Hierbei wird vorzugsweise zunächst eine Mischung aus Kurzfaserbündeln und Füllmitteln trocken vorgemischt und anschließend in einem Pelletiersteller unter Zugabe von Bindemitteln und weiterer gelöster oder dispergierter Additive zur Granulatherstellung gemischt.

15 Dabei hat sich eine Herstellung des Granulates aus etwa 20 bis 60 Gew.-% SiC-Pulver, etwa 2 bis 20 Gew.-% Kohlenstoff in Form von Graphit- und/oder Rußpulver, sowie etwa 10 bis 40 Gew.-% C-Faserbündeln (12K-Bündel), die trocken vorgemischt werden und denen in einem Pelletiersteller etwa 15 bis 40 Gew.-% einer Binderlösung bezogen auf die gesamte Feststoffvorlage zugesezt werden, als vorteilhaft erwiesen.

20 Hierbei hat sich eine wässrige Binderlösung, die etwa 0,01 bis 10 Gew.-% Methylecelluloseester und Polyvinylalkohol enthält, als geeignetes Bindemittel erwiesen.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung wird das Granulat nach der Herstellung zunächst getrocknet, vorzugsweise auf Restfeuchtegehalte von weniger als 10 Gew.-% Wasser und dann zu Grünlingen verpreßt.

Es zeigt sich beim Preßvorgang etwa ergebende Textur wirkt sich bei günstiger Werkzeuggestaltung vorteilhaft etwa bei der Anwendung als Brennscheibe aus, da die C-Faserbündel ihre Vorzugslage in Erstreckungsrichtung einer flachen Scheibe annehmen, was auch der Hauptbeanspruchungsrichtung entspricht.

25 Solche Grünlinge werden dann in bevorzugter Weiterbildung der Erfindung in einem Pyrolysofen oder Vakuumreaktionssinterofen unter Schutzgasatmosphäre auf etwa 950 bis 1050°C erwärmt, um poröse Formkörper für eine nachfolgende Schmelzinzfiltration herzustellen, die vorzugsweise eine Porosität von etwa 10 bis 50% aufweisen.

30 Anschließend erfolgt die Schmelzinzfiltration vorzugsweise mit einer Siliziumschmelze, die etwa 10 bis 50 Gew.-% Eisen und etwa 0,5 bis 10 Gew.-% Chromit mit Restsilizium (bezogen auf die Gewichtsanteile an der Legierung) enthält.

Insgesamt läßt sich so eine reproduzierbare und kostengünstige Herstellung erreichen, die für eine Großserienproduktion geeignet ist. Da praktisch keine Schwindung und Abkühlleigenspannung auftritt, wird wesentlich weniger Ausschuß als bei herkömmlichen RB-SiC-Keramiken erzielt und der Nachbearbeitungsaufwand insbesondere bei eisenreichen Phasen im Gefüge erheblich reduziert.

35 Es versteht sich, daß die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

40 Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß das Verfahren der Aufbaugranulation nicht nur zur Herstellung von schmelzinzfiltrierten faserverstärkten Verbundkeramiken mit hochwarmfesten Keramikfasern, die mit einer Matrix auf Si-Basis reaktionsgebunden sind, die Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium enthält, geeignet ist, sondern auch zur Herstellung von derartigen Verbundkeramiken, bei denen eine reine Siliziumschmelze zur Schmelzinzfiltration verwendet wird, mit erheblichen Vorteilen verwendet werden kann.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele unter Bezugnahme auf die Zeichnung. Es zeigen:

45 Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Reaktionssinterofens zur Schmelzinzfiltration;

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Pelletierstellers, der zur Aufbaugranulation verwendet wird, wobei die Bewegungsbahn einzelner Partikel angedeutet ist;

Fig. 3 eine Ansicht auf den Pelletiersteller gemäß Fig. 2 von der Vorderseite;

Fig. 4 ein lichtmikroskopisches Gefügebild einer erfindungsgemäß Verbundkeramik und

50 Fig. 5 einen Ausschnitt aus dem Gefüge gemäß Fig. 4 in vergrößerter Darstellung.

Das erfindungsgemäß Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß bei dem letzten Schritt zur Herstellung der faserverstärkten Verbundkeramik, bei der Schmelzinzfiltration, keine reine Siliziumschmelze wie im Stand der Technik verwendet wird, sondern daß dieser Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel und/oder Aluminium zugesezt werden.

55 Unabhängig davon kann der poröse Formkörper, der bei der Schmelzinzfiltration mit Flüssigmétall imprägniert wird, auf verschiedene Weisen hergestellt werden.

Das erfindungsgemäß Verfahren ermöglicht somit die Infiltration von C-Hartfilzen und anderen Faserverbunden, sowie eine Herstellung von 2- und 3-D endlos-faserverstärkten Keramiken.

60 Die Formkörper können somit etwa durch bekannte Laminiertechniken etwa unter Verwendung von Kunstharzen oder aber durch Preßverfahren hergestellt werden, wobei die Grünlinge bei der Pyrolyse in poröse Formkörper, insbesondere C-gebundene Formkörper überführt werden, die von einem vollständigen Porennetzwerk durchzogen sind und somit die flüssige Schmelze bei der nachfolgenden Schmelzinzfiltration durch die den porösen Formkörper innenwohnenden Kapillarkräfte aufsaugen, ähnlich wie bei einem Docht oder Schwammi.

65 Abgesehen von der herkömmlichen Laminiertechnik, die wie oben beschrieben auch zur Ausführung der Erfindung verwendet werden kann, ist erfindungsgemäß jedoch ein Aufbau-Granulierverfahren zur Herstellung von kurzfaserverstärkten schmelzinzfiltrierten Verbundkeramiken besonders bevorzugt.

Die nachfolgende Beschreibung der Verfahrensvarianten zur Herstellung von Formkörpern bezieht sich somit lediglich auf die Herstellung von Kurzfaserkeramiken. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß alternativ auch herkömmliche Laminierverfahren verwendet werden können.

Die verwendeten Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Verbindung	Bezeichnung	Bezugsquelle	Daten
SiC	SM93	Industriekeramik hochrein	<u>S<sub>M</sub>03:3.1 m<sup>2</sup>/g</u>
Ruß	Printex 140 U	Degussa	
Graphit	KS 6	Timcal	
C-Kurzfaserbündel		SGL-Carbon	3mm, 12000 Fil.
Methylcellulose-ester	Tylose 4000 G4	Hoechst	
Polyvinylalkohol	Moviol 10-74	Hoechst	
FeSi(65 od. 75)	FeSi75 bzw. FeSi65	FESIL	5-30 mm Körnung
FeCr(65 Ma% Cr)	Ferrochrom affine	FESIL	5-30 mm Körnung

### 1.1 Aufbaugranulation

In einem Taumelmischer wurden 344 g SiC-Pulver, 48 g Graphit-Pulver und 8 g Ruß drei Stunden lang intensiv mit 50 U/min vermischt. Anschließend wurden 200 g von mit Pech beschichteten C-Kurzfaserbündeln hinzugegeben und fünf Minuten mit 10 U/min in die Pulvermischung eingenewischt. Diese Mischung wurde in einen Pelletiersteller 24 gemäß den Fig. 2 und 3 überführt und bei 30 U/min und einem Tellerneigungswinkel von ungefähr 40° in eine Roll-Mischbewegung versetzt. Aus Sprühleitungen 36 wurde über Düsen 240 g der wäßrigen Binderlösung gemäß Tabelle 1 bestehend aus 1 Gew.-% Tylose 4000 G4 und 0.5 Gew.-% Moviol 10-74 gelöst in demineralisiertem Wasser in einem Zeitraum von 3 Minuten zugesprührt.

In den Fig. 2 und 3 sind die Bewegungsbahnen kleiner Teilchen mit 28 und größerer Teilchen mit 34 schematisch angedeutet. Eine zusätzliche Vermischung kann durch einen Zusatztromischer 26 gemäß Fig. 3 erreicht werden. Bei diesem Verfahren der Aufbaugranulation kann die Verteilung der Komponenten im sich bildenden Granulat sowie die Granulatgröße durch eine Variation verschiedener Parameter beeinflußt werden, wie etwa Drehzahl und Neigungswinkel des Pelletierstellers 24, Drehzahl des Zusatztromischers 26, Ort der Sprühdüsen zum Einführen der Binderlösung, Art und Dosierung der Binderlösung etc.

Insgesamt kann die Aufbaugranulation so eingestellt werden, daß sich eine die Kohlenfaserstoffsäulen schonende Granulatbildung bei einer gleichmäßigen homogenen Verteilung der Einzelkomponenten ergibt. Das hergestellte Granulat weist vorzugsweise eine Teilchengröße zwischen etwa 3 und 6 mm auf.

Die Aufbaugranulierung kann entweder batchweise durchgeführt werden, wobei das erhaltene Granulat anschließend zur Gewinnung der gewünschten Teilchengrößenfraktion ausgesiebt wird, oder aber kontinuierlich durchgeführt werden, wie in Fig. 3 dargestellt ist. Dabei wird kontinuierlich gemäß Ziffer 32 trockene Mischsubstanz eingeführt und Binderlösung über die Leitungen 36 eingesprührt und dabei gleichzeitig kontinuierlich fertiges Granulat im Bereich 30 des Pelletierstellers ausgetragen.

Das so gebildete Granulat wurde auf einen Feuchtegehalt von kleiner 10% getrocknet.

### 1.2. Formgebung

56.9 g des Granulats wurden in eine Preßform mit einem Durchmesser von 60 mm überführt und mittels einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 20 MPa auf eine Höhe von 13.6 mm verpreßt. Es ergab sich ein stabiler, transportfähiger Grüning.

### 1.3. Pyrolyse

Der zuvor erhaltene Grüning wurde der Preßform entnommen, in einen Pyrolyseofen überführt und mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min auf 1000°C unter einer Stickstoffatmosphäre erwärmt. Hierbei wurden die organischen

Binderbestandteile zu Kohlenstoff abgebaut. Der resultierende poröse Formkörper hatte ein Gewicht von 55,8 g und eine Porosität von 39%

#### 1.4. Schmelzfiltrierung

5 Ein nach 3. erhaltener carbonisierter Formkörper mit einer Masse von 20 g wurde in einen mit Bornitrid beschichteten Graphit-Tiegel überführt und mit 22 g eines Legierungsgranulats einer FeSi-Legierung bestehend aus 75 Gew.-% Si und 25 Gew.-% Fe überschichtet und im Vakuum mit 10 K/min auf 1 550°C erhitzt. Diese Temperatur wurde 30 Minuten gehalten. Danach erfolgte eine Abkühlung bis auf Raumtemperatur.

10 Mit diesem Verfahren ergab sich ein dichter, riß- und porenfreier Formkörper mit einer Dichte von 3,1 g/cm<sup>3</sup>, der in seinen äußeren geometrischen Abmessungen dem des vorgelegten Formkörpers entsprach.

15 Anstatt den Formkörper unmittelbar in einen mit Bornitrid beschichteten Graphitiegel 20 einzulegen, kann alternativ auch gemäß Fig. 1 in der Ofenkammer 12 eines Reaktionssinterofens 10 eine poröse SiC-Chargierplatte 16 verwendet werden, die auf Füßen 18 in der Schmelze 22 des mit Bornitrid beschichteten Graphitiegels 20 steht oder über poröse

20 Dochte damit verbunden ist. Hierbei kann eine größere Menge an Granulat zur Erzeugung der Schmelze 22 in den Tiegel 20 eingegeben werden, da die Schmelze 22 über die porösen Füße 18 und die poröse Chargierplatte 16 von unten in den Formkörper 14 aufsteigt.

#### Beispiel 2

20 Ein Grünling wurde wie zuvor beschrieben durch Aufbaugranulation und anschließendes Verpressen hergestellt und in einem Pyrolyseofen in der zuvor beschriebenen Weise der Pyrolyse unterzogen.

Der so erhaltene Formkörper mit einer Masse von 20 g wurde wiederum in einen mit Bornitrid beschichteten Graphitiegel überführt und mit 22 g einer Legierungsgranulat-Mischung aus 19 g einer FeSi-Legierung bestehend aus 75 Gew.-% Si und 25 Gew.-% Fe, der 3 g FeCr (65 Gew.-% Chrom) zugesetzt war, überschichtet und im Vakuum mit 10 K/min auf 1 700°C erhitzt. Diese Temperatur wurde 30 Minuten gehalten. Danach erfolgte eine Abkühlung bis auf Raumtemperatur.

Über dieses Verfahren ergab sich ein dichter, riß- und porenfreier Formkörper mit einer Dichte von 3,2 g/cm<sup>3</sup>, der in seinen äußeren geometrischen Abmessungen dem des vorgelegten Formkörpers entsprach.

30 In den Fig. 4 und 5 sind lichtmikroskopische Schliifbilder von Proben, die gemäß Beispiel 1 hergestellt wurden, dargestellt.

In Fig. 4 ist in der linken Bildhälfte ein C-Faserbündel zu erkennen, während in der rechten unteren Bildecke das nächste C-Faserbündel angeschnitten ist. Mit Ziffer 40 ist Kohlenstoff bezeichnet, der aus der Pyrolyse entstanden ist, während mit der Ziffer 42 C-Fasern bezeichnet sind. Am Rand des C-Faserbündels befindet sich Sekundär-SiC, das aus der Reaktion von Kohlenstofffasern mit Silizium entstanden ist und mit der Ziffer 48 bezeichnet ist.

35 Bei der hellen Phase, die mit der Ziffer 44 bezeichnet ist, handelt es sich um Silizium bzw. Si/Fe/Cr. Bei der dunkelgrauen mit 46 bezeichneten Phase handelt es sich um SiC.

In der vergrößerten Darstellung gemäß Fig. 5, in der ein Kohlenstoff-Faserbündel nahezu senkrecht angeschnitten ist, sind die einzelnen C-Fasern gut zu erkennen. Auch ist das Sekundär-SiC, das aus der Reaktion von C-Fasern entstanden ist und mit der Ziffer 48 bezeichnet ist, gut zu erkennen.

40 Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Kohlenstoffbündel nahezu vollständig unversehrt erhalten sind und lediglich im Randbereich wenige der C-Fasern zu Sekundär-SiC umgewandelt sind.

Daraus erklärt sich die erhebliche Festigungssteigerung, die durch die schonende Behandlung der C-Faserstoffbündel bei der Aufbaugranulation und bei den nachfolgenden Verfahrensschritten erreicht wird.

45

#### Patentansprüche

1. Schmelzfiltrierte faserverstärkte Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern, insbesondere auf der Basis von Si/C/B/N, die mit einer Matrix auf Si-Basis reaktionsgebunden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium enthält.

50 2. Verbundkeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix zumindest Zusätze von Eisen enthält.

3. Verbundkeramik nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix Zusätze von Chrom, Titan, Aluminium, Nickel oder Molybdän als Passivierungsschichtbildner enthält.

55 4. Verbundkeramik nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einer Siliziumlegierung hergestellt ist, die 0,5-80 Gew.-% Eisen enthält.

5. Verbundkeramik nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einer Siliziumlegierung hergestellt ist, die 5-50 Gew.-% Eisen enthält.

6. Verbundkeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einer Siliziumlegierung hergestellt ist, die 0,03 bis 40 Gew.-% Chrom enthält.

7. Verbundkeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einer Siliziumlegierung hergestellt ist, die 1 bis 40 Gew.-% Chrom enthält.

8. Verbundkeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einer Siliziumlegierung hergestellt ist, die 1 bis 10 Gew.-% Chrom enthält.

60 9. Verbundkeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern als C-Fasern oder SiC-Fasern ausgebildet sind.

10. Verbundkeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern zu Faserbündeln zusammengefaßt und oberflächenimprägniert sind.

11. Verbundkeramik nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern zu Kurzfaserbündeln zusammengefaßt sind. 5

12. Verbundkeramik nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern aus C-Filamenten mit mittleren Durchmessern von etwa 5 bis 12  $\mu$  und einer Länge von etwa 2 bis 10 mm bestehen, die zu Faserbündeln von etwa 3000 bis 14000 Filamenten zusammengefaßt sind. 10

13. Verfahren zur Herstellung einer faserverstärkten Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern, insbesondere auf der Basis von Si/C/B/N, die mit einer Matrix auf Si-Basis reaktionsgebunden sind, umfassend die Schritte:

- Herstellen eines Grünlings aus Fasern unter Verwendung von Bindemitteln und Füllmitteln durch Wickeln, Laminieren oder Pressen;
- Pyrolyse des Grünlings unter Vakuum oder Schutzgas im Temperaturbereich von etwa 800°C bis 1200°C zur Herstellung eines porösen Formkörpers (14);
- Infiltration des porösen Formkörpers (14) mit einer Siliziumschmelze, die Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Siliziumschmelze zumindest Zusätze von Eisen enthält. 15

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Siliziumschmelze Zusätze von Chrom, Titan, Aluminium, Nickel oder Molybdän als Passivierungsschichtbildner enthält. 15

16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, bei dem die Siliziumschmelze 0,5–80 Gew.-% Eisen enthält. 20

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die Siliziumschmelze 5–50 Gew.-% Eisen enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, bei dem die Siliziumschmelze 0,03 bis 40 Gew.-% Chrom enthält. 20

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, bei dem die Siliziumschmelze 1 bis 40 Gew.-% Chrom enthält. 25

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, bei dem die Siliziumschmelze 1 bis 10 Gew.-% Chrom enthält.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, bei dem als Fasern C-Fasern oder SiC-Fasern verwendet werden. 30

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, bei dem die Fasern zu Faserbündeln zusammengefaßt und oberflächenprägiert werden. 30

23. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem die Fasern zu Kurzfaserbündeln zusammengefaßt werden.

24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem Faserbündel verwendet werden, die aus etwa 3000 bis 14000 C-Filamenten mit mittleren Durchmessern von etwa 5 bis 10  $\mu$  und einer Länge von etwa 2 bis 10 mm gebildet werden.

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, bei dem der Grünling durch Trocken- oder Warmfließpressen eines Granulates hergestellt wird. 35

26. Verfahren nach Anspruch 25, bei dem das Granulat durch Aufbaugranulation hergestellt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, bei dem das Granulat kontinuierlich oder batchweise mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 2 bis 6 mm hergestellt wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 27, bei dem bei der Herstellung des Grünlings kohlenstoffhaltige Füllmittel, vorzugsweise Ruß oder Graphit zugesetzt werden. 35

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 28, bei dem bei der Herstellung des Grünlings Füllmittel in Form von Siliziden zugesetzt werden.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29, bei dem zunächst eine Mischung aus Kurzfaserstoffbündeln und Füllmitteln trocken vorgenmischt wird und anschließend in einem Pelletierteller (24) unter Zugabe von Bindemitteln zur Granulatherstellung gemischt wird. 40

31. Verfahren nach einem der Anspruch 30, bei dem das Granulat aus etwa 20 bis 60 Gew.-% SiC-Pulver, etwa 2 bis 20 Gew.-% Kohlenstoff in Form von Graphit- oder Rußpulver, etwa 10 bis 40 Gew.-% C-Faserbündeln (12K-Bündel) unter Einsprühen von etwa 15 bis 40 Gew.-% einer Binderlösung in einen Pelletierteller (24) hergestellt wird. 45

32. Verfahren nach Anspruch 31, bei dem die Binderlösung eine wässrige Binderlösung ist, die 0,01 bis 10 Gew.-% Methylcelluloseester und Polyvinylalkohol enthält.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 32, bei dem das Granulat nach der Herstellung getrocknet und anschließend zum Grünling verpreßt wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 33, bei dem der Grünling in einem Pyrolyseofen unter Stickstoffatmosphäre auf etwa 950 bis 1 050°C zur Herstellung des porösen Formkörpers erwärmt wird. 50

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 34, bei dem der Grünling bei der Pyrolyse in einen Formkörper mit einer Porosität von etwa 30 bis 50% überführt wird.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 35, bei dem der poröse Formkörper (14) mit einer Siliziumschmelze infiltriert wird, die etwa 5 bis 80 Gew.-% Eisen mit Rest Silizium enthält. 55

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 36, bei dem der poröse Formkörper (14) mit einer Siliziumschmelze infiltriert wird, die etwa 10 bis 50 Gew.-% Eisen, 1 bis 10 Gew.-% Chrom mit Rest Silizium enthält.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

60

65

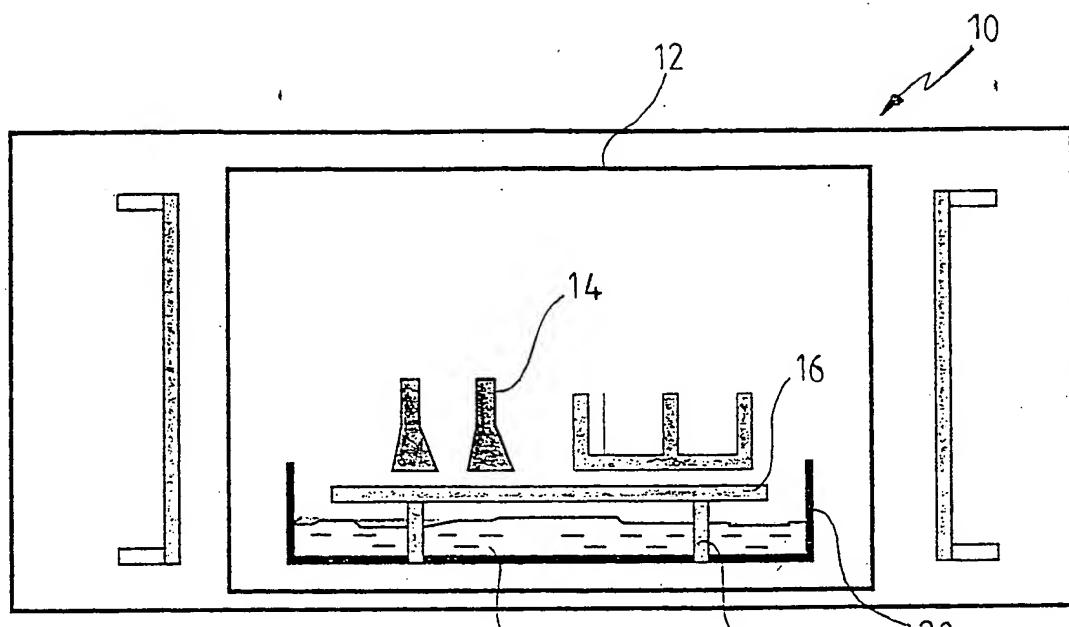


Fig. 1

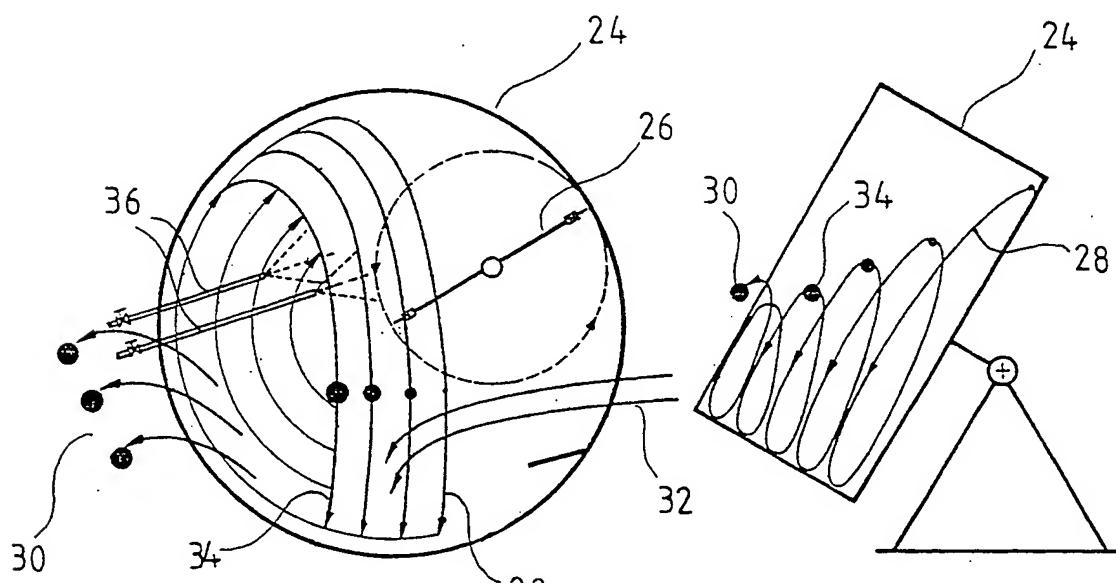


Fig. 3

Fig. 2

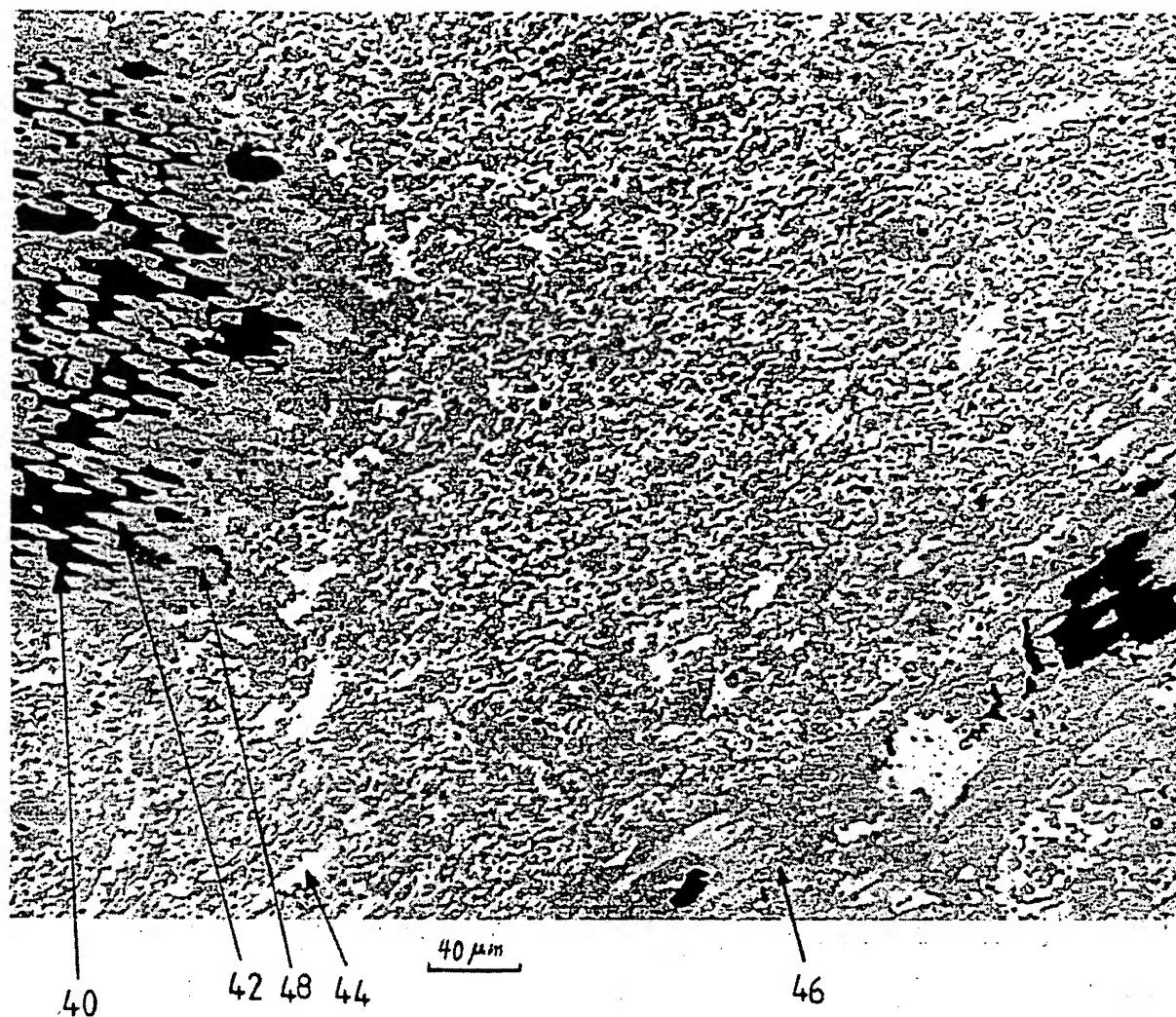


Fig. 4

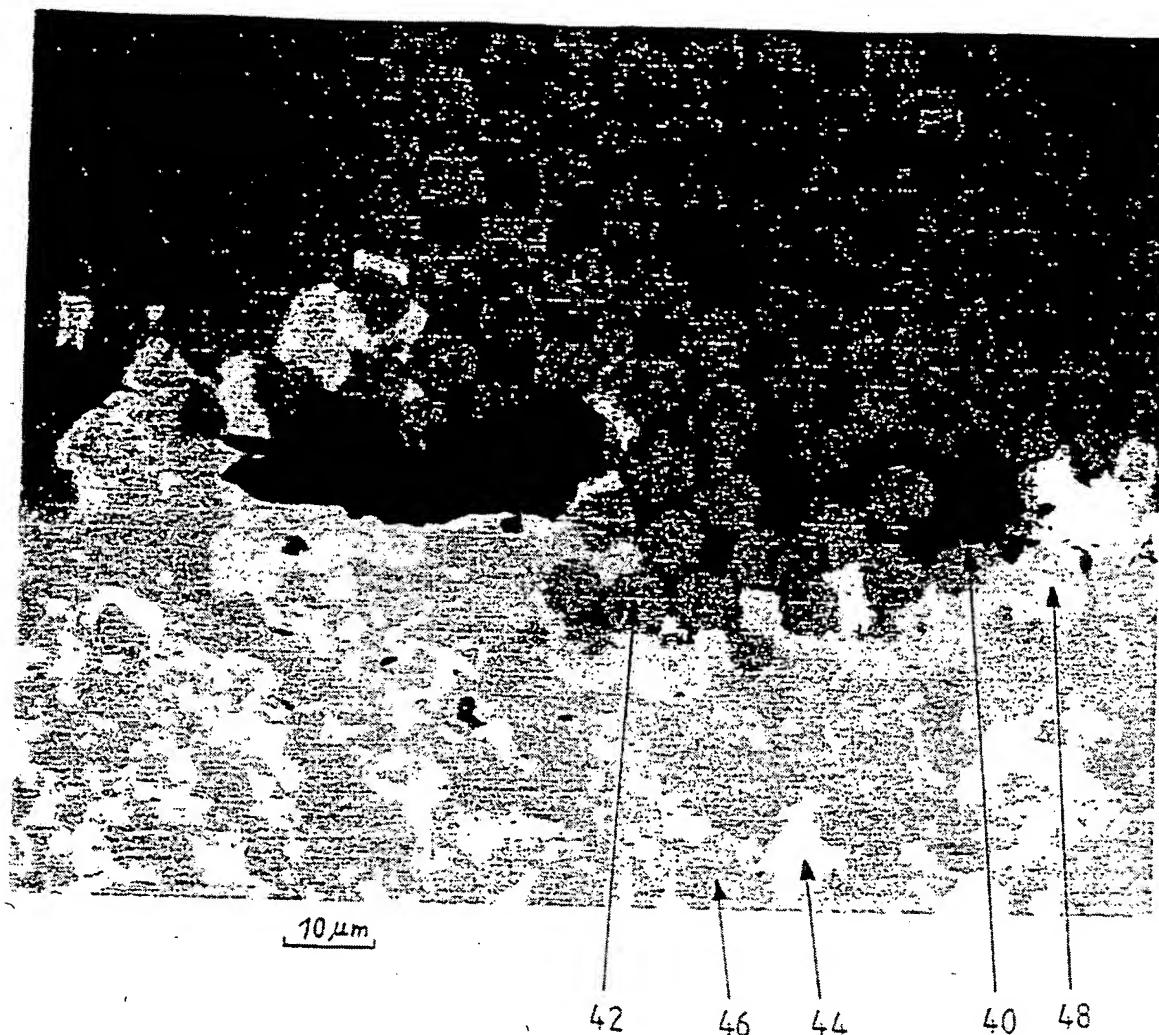


Fig. 5